PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-209741

(43)Date of publication of application: 14.09.1987

(51)Int.Cl.

G11B 7/24 B41M 5/26

(21)Application number: 61-053033

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing:

11.03.1986

(72)Inventor: YAMADA NOBORU

KIMURA KUNIO TAKAO MASATOSHI SANAI SUSUMU

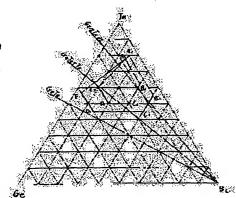
(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEMBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording member having excellent heat resistance and moisture resistance by providing a thin film consisting of at least Te, Ge and Bi.

CONSTITUTION: The recording layer is constituted of the thin film consisting of the Te-Ge-Bi compsn. Since the bond of Te-Bi is immediately formed at the time of solidifying from the melt by addition of the Bi, the rate of crystallization is increased and a practicable rewriting type memory medium is realized. The amt. of the Bi to be added fixes the remaining excess Te bound with the Ge and therefore, the necessary concn. of the Bi is governed by the ratio of the Te/Ge and the adequate rate thereof is within the region enclosed by the points: point A1: (Te80Ge5Bi15), point B1: (Te55Ge5Bi40), point C1: (Te45Ge15 Bi40), point D1: (Te45Ge40Bi15), and point E1: (Te57Ge40Bi3). The medium having

(Te45Ge40Bi15), and point E1: (Te57Ge40Bi3). The medium having the excellent thermal stability of a recording signal is thus obtd. without considerably deteriorating the recording sensitivity by laser light, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出額公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62-209741

@Int_CI_1

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)9月14日

7/24 G 11 B B 41 M 5/26 A - 8421 - 5D X - 7447 - 2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

砂発明の名称

光学情報記録部材

B

内

村

尾

②特 頤 昭61-53033

23出 願 昭61(1986)3月11日

Ш 四発 明 者 ⑫発 明 者 木

昇 夫

進

門真市大字門真1006番地 門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内 松下電器產業株式会社內

髙 79発 明 者

TF. 敏

邦

門真市大字門真1006番地 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 松下電器產業株式会社内

72条 明 者

門真市大字門真1006番地

松下軍器産業株式会社 创出 顖 人

创代 理

弁理士 森本 義弘

m

1. 発明の名称

光学情報記錄部材

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. アモルファスー結晶間の可逆的な相転移に より書き換え可能な光学情報記録部材であっ て、少なくともTe, GeおよびBiから成る **薄膜を備えた光学情報記録部材。**
 - 2. Te, GeおよびBiの原子数比が、組成の 範囲を示す組成図において、

A1 (Tesa Ges Biss), B1 (Tess Ges Bisa)

C. (Te., Ge., Bi.,), D. (Te., Ge., Bi.,)

E, (Tes, Ge, Bi,)

の各点で囲まれる領域内に有る辩膜を鑑え たことを特徴とする特許請求の範囲第1項記 載の光学情報記録部材。

3. Te, GeおよびBiの原子数比が、組成の 範囲を示す組成図において、

A, (Te, Ge, Bi,), B, (Te, Ge, Bi,)

C1 (Tesa Ge20 Bino), D2 (Tesa Geno Bino)

E 2 (Tes Ge 3 9 Bi 1 20)

の各点で囲まれる領域内に有る薄膜を備え たことを特徴とする特許額求の範囲第1項記 根の光学情報記録部材。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光、熱などを用いて高速かつ高密度 に情報を記録、消去、再生可能な光学情報記録部 材に関するものである。

従来の技術

近年、情報量の増大化、記録、再生の高速化、 高密度化に伴ない、レーザ光線を利用した光ディ スクが注目されている。光ディスクには、一度の み記録可能な追配型と、記録した信号を消去し何 度も使用可能な哲き換え可能なものがある。追記 型光ディスクには、記録信号を穴あき状態として、 再生するものや、凹凸を生成させて再生するもの がある。暫き微え可能なものとして、アモルファ スと粧品間の可逆的相変化を利用したTe-Ge系 カルコゲナイド薄饃などがよく知られている。

本売明者らは、先にTe-TeO」のような酸化物を含んだ系の和転移による反射率変化を信号とする方式を提案した。さらに、相転移を利用した響き換え可能な光ディスクとして、Te-TeO。に対し各種添加物を添加(Sn, Ge, Bi, In, Pb, T1, Seなど)した例がある。これらの記録部材の特徴は、C/Nが高く、耐湿性に対しても優れるという特徴を有している。

発明が解決しようとする問題点

- 3 -

本発明は、上述した酸化物を含む膜のくり返し 特性を向上させることを目的とし、さらに、カルコゲン化物よりなる従来組成の欠点 (C/Nが低い、消去率が充分ではない、耐湿性、耐熱性が感い、くり返し特性が充分ではない) を克服した光学情報記録部材を提供するものである。 問題点を解決するための手段 あるが、現在の半導体レーザにはパワーの限界があり、できるだけ触点の低い膜が記録感度が高いことになる。このために、上述したカルコゲン化物よりなる膜は、記録感度を向上させるために、できるだけ触点の低い組成、すなわちTeが多い酸組成となっている。ところが、Teが他の添加成分より多いということは、くり返し時においてそれだけ相分離が起こし易いことを意味する。したがって融点を下げるために添加した過剰のTe をいかに固定して動きにくい組成するかが、くり返し特性や、CNR、消去率の経時変動に大きな影響を及ぼすことになる。

酸化物を含んだ記録部材にも、以下に記述する 欠点がある。すなわち、消去率が録再消去のくり 返しによって低下することである。

書き換え可能な光ディスクは、通常、初期状態を結晶状態とし、記録状態を非品質として記録を 行なう。消去は初期状態と関様に結晶質とする。 この記録部材の結晶質一非品質問の相転移は、レ 一ザの徐冷一急冷の条件変化によって選成される。

- 4 -

本発明における記録層はTe-Ge-Bi系の組成物から成る薄膜であって、さらにはTe、Ge、Biの厚子数比が組成の範囲を示す組成圏である第1図のA、B、C、D、Bの点を結んだ領域内にある材料により構成されている。

本発明の特徴は、Te-Ge系にBiを添加して過剰のTeを固定することにある。このBiはTeと化合して化合物BiaTe,を形成し、Te濃度が50at%以上のTe-Ge-Bi系において、その酸点は550℃近傍になる。この温度は共晶組成のTe-Ge, Te-Snなどと比較して200℃近く高い。このことは、上記構成の組成物の熟紙が過度(加熱によってアモルファス状態の容を性が高いに対象が高くなり、熱的な安定性が高いに対象が通り、Te, Ge, Bi系薄膜を香き換え明能なまでリー媒体として用いる場合(結晶に対象を対象を表示して、では、これを記録が加熱に対して、このアモルファスは、大腹の記録部が加熱に対して安になり、このアモルファスは

よって、記録情報の長期に耳る安定性が確保されることになる。一方、化学量論組成のTe-Ge,Te-SnすなわちTes。Geso,Tes。Sns。組成に比べると融点が150で近く低い。このことは、結晶状態のメモリー薄膜の微小部分を加熱触解後、急冷してアモルファス化し、記録を行う場合、記録に変するエネルギーが少なくてすむことを意味する。以上のことから、レーザ光などによる記録感度を著しく低下させることなく、記録信号の熱的安定性にすぐれた書き換え可能なメモリー媒体が得られる。

实施例

以下本発明の一実施例を図面に基づいて説明する。本発明の光学情報記録部材は、Te-Go-Biにより構成される。本発明において、Teは単独またはGeあるいはBiと結合し、これがアモルファス状態および結晶状態における光学濃度変化を主として担う成分と考えられる。Te-Ge系において、化学量論組成のTesoGesoではその融点が約725℃であり、これを加熱融解し、総冷して

- 7 -

に、直ちにTe-Biの結合をつくり、安定化する。 このために、結晶化速度が向上し、実用可能な脅 き換え型メモリー媒体を実現できる。

Biの添加量はGeと結合した残りの過剰Teを 固定するので、必要なBi濃度はTe/Geの量に 支配される。第1因に本発明のTe-Ge-Biに より構成される記録部材の適正範囲を示した。第 1回において、各点は以下の組成である。

A.点: (Tea Ges Biss)

B,点:(Tes,Ges Bi..)

C,点:(Tees Gess Bies)

D.点: (Te, Go, Bizs)

E,点;(Tes,Ge,a Bia)

Biの添加量はTe-Ge-Bi系の組成比により 異なる。たとえば、Ge高濃度域では、Te-Ge の結晶化速度に速いので、Bi濃度は比較的低く。 Ge成分の少ない領域では、結晶化速度が遅いた め、比較的高濃度のBi添加を必要とする。

上記範囲外にある場合、たとえば Ge (rích) 側では高融点の Ge-Te Geが母体となるために、

アモルファス化するには大きなエネルギー、たと えばレーザ光を用いる場合は大きなレーザパワー を必要とする。また、共晶組成のTe-Gc系では、 その融点は約375℃であり、記録に要するレーザ パワーは少なくてすむが、前述したようにこの系 には過剰なTeが存在するためにTc-TeGeの分 担を生じやすく、これがアモルファス化および精 晶化をくり返した場合膜組成の不均一さを生じ、 ノイズ成分となる。 Te-Ge-Bi系においては、 その融点は組成によって多少異なるが、およそ 550℃~630℃である。したがって、Te~Ge系に 比べて記録レーザパワーが少なくてすむ。また、 TeがBiと結合することによって結晶化速度が向 上する、これはフリーのTeが存在する場合、そ の融液から徐冷によって結晶化する際、融液状態 のTeには3配位が存在し、これが冷却されると きに保持される。納品状態では2配位が安定であ るために、一旦凍縮された3配位の結合を2配位 にする必要があるため結晶化速度が遅い。しかし ながら、Biの添加によって融被から固化する際

- 8 -

記録に非常な高パワーを必要とし、メモリー材料として不適である。また、Te(rich)側では、アモルファスから結晶への熱転移温度が100℃近傍まで低下し、熱安定性にすぐれたメモリー媒体が得られない。さらにBi(rich)側では記録部と未記録部の情号の光学的コントラストが得にくくなり、充分な記録特性が得られない。

以上述べた理由により、本発明は、第1図において、点A、一B、一C、一D、一E、で開まれた範囲内に限定される。すなわち、この範囲内のTeーGeーBiの組成物を用いた場合、実用上、結晶型と非晶型の可逆性を利用して、情報の記録、消去、書き換えが可能となる。

次に、第1図の点 A_x $-B_x$ $-C_x$ $-D_x$ $-E_x$ によって囲まれた領域について述べる。この領域は、第1図の点 A_x $-B_x$ $-C_x$ $-D_x$ $-E_x$ で囲まれた範囲より、より実用的な組成範囲を示してある。第1図において、 A_x $-B_x$ $-E_x$ $-E_x$

A.点: (Te,, Ge, Bi,,)

B.点: (Te. Ge, Bi.,)

Ca点: (Tesa Geze Bisa)

D.点: (Tesa Gesa Biza)

E . 点: (Teco Gezo Bizo)

この領域のアモルファスから結晶への熱転移温度は130℃~200℃である。転移温度は A。が最も低く、B。, C。, D。, E。の方向に Geあるいは B j 渡度が増大するにしたがって熟転移温度は上昇する。とくに Ge濃度への依存性が大きい。 この点 A。 B。 C。 D。 E。 k よって 開まれた 領域内では熱的安定性およびレーザ光記録感度ともにすぐれている。

第1図中、A:-B:-C:-D:-E:の範囲外であって、かつA:-B:-C:-D:-E:の範囲内の組成物に関しては、用途、目的に応じた使い分けが必要である。すなわち、上記組成物のうち、Ge(rich)側では多少大きいレーザパワーを必要とするが、然的安定性にすぐれている。また、Te(rich)側では熱的安定性はやや劣るが極めて高感度なメモリー媒体が得られる。

- 11 -

成される。燕君で行なう場合は各組成を単独に森 君可能な3ソース燕者機を用いるのが、均一膜を 作成できるので望ましい。

以下、具体的な例で本発明を群述する。 実施例1

3 孤蠢者が可能な低子ビーム燕着機を用いて、Te, Ge, Biをそれぞれのソースから基材上に同時に姦者した。用いた基材は厚さ0.3mm× + 8mmのガラス板で、燕着は真空度が1×10⁻¹ Torr、基材の回転波度150rpmで行ない、膜厚は1000人とした。各ソースからの姦者遊废は記録既中のTe, Ge, Biの原子数の割合を関数するため、変化させた。第1 表の組成の割合は、この素者の速度すり、質により換算した値であるが、代表的な組成を又線マイクロアナライザー(XMA)で行なったとことがって、要中の仕込み組成は、腰中でも同じと思わ

Te-Ge系に対するBiの添加効果は、メモリー媒体の熱的安定性を意味する熱転移温度を上昇させるとともに、膜の融点を下げ、アモルファス化を容易にする。

以上述べた理由により、本発明のTe-Ge-Biの最適組成は限定される。

- 12 -

れる。

上記製法によって作成された試験片の評価方法 を以下に記す。

[転移温度]

転移温度とは、蒸着直後の非晶質状態の膜が熱によって結晶状態になる関始温度を意味する。

測定は、膜の透過率の測定が可能な装置を用い、 ヒーターにより試験片の温度を昇温速度 1℃/sec で上昇させた場合の透過率が減少を開始する温度 で測定した。転移温度が高いことは、膜が熱的に 安定であることを意味する。

(黑化,白化特性)

黒化特性とは、非晶質から結晶質への変態に対 しての転移速度を示したもので、白化特性は結晶 質から非晶質の転移速度を示したものである。

測定は 4 8 mnのガラス片上の記録膜にレンズを用いてレーザ光を築光させ、サンブル片を上下、左右移動可能とした装置を用いて行なった、レーザ光のスポットは45×0.4 μ m、パルス巾200 ns、パワー密度10.6 m W / μ m、数長は900 nmとした。

照化特性は、試験片を比較的極かに移動させた場合の変態(非晶質から結晶質)の速度を観察し、速度が充分早く、かつ未記録部分と記録部分のコントラスト比が充分大きいものを⊕とした。×は穏やかに移動させても、黒化しないもの、あるいはコントラスト比が小さいものを示す。○。△はロントラスト比が小さいものを示す。○。△はいて、実用可能な黒化特性は○以上である、

次に白化特性について述べる。白化特性を観る 場合は、まず、一旦、黒化し、その上を試験片を 速やかに移動させて急冷状態を作り、白化(晶質 から非結晶質)させる。白化状態が●のものは、 移動速度が比較的緩やかでも白化し、しかも非晶 質部分と結晶質部分のコントラスト比が大きいも のを示す。×は全く白化しないものを示している。 ○と△は、◆と×の中間に位置する。

上述した表現によれば、風化、白化特性とも非常にすぐれている場合は、Φ, Φとなるが、実際問題としては同じ移動速度で、どちらもΦとなることはあまり得ず、望ましい材料としては、Φ,

- 15 -

白化がそれぞれ可能である。すなわちこの範囲内にある記録部材は、加熱条件、例えば照射するレーザ光線の照射強度、照射時間を適当に選ぶことで、非品質状態と結晶質状態のいずれの状態をもとることが可能であり、光学的に情報を記録し、かつ消去することが可能である。

实施例2

基材として光ガイド用のトラックを備えた厚さ
1.2mm× φ 200mmのポリカーポネイト樹脂基材を用い、記録膜としてTex、Gex、Bixの超成の蕁膜を用いて光ディスクを試作した。

まず、基材上に耐熱層として Zn S 溶膜を900 A 蒸着し、その上に記録層を約1000 A の厚さに蒸着 し、更にその上に同じく耐熱層として Zn S 溶膜 を1800 A 蒸着した。

この光ディスクの基板側から光学系を用いて絞り込んだレーザ光線を照射して信号を記録し、直ちに消去を行なった。記録に先立って、スポット形状が1μm×10μmの長楕円形のレーザ光線を14mWの強さでトラックに沿って照射し、トラック

○あるいは Φ. △と、多少無化特性が優れている ものである。

第1数に、本発明の範囲で作成した膜の転移温 度と、黒化、白化特性の結果を示す。

第1表

テスト Na	机 成	転移温度 (で)	黑化白	化特性
Λ.	Te., Ge, Bi,s	115	6	Δ~x
Α.	Tere Ge. Bis.	130	0	Δ~x
В,	Tess Ges Bion	135	0	Δ
В.	Te G c. B i	155	0	0
C,	Te., Ge, Bi	160	0	Δ
C.	Tesa Gezo Bizo	175	0	Δ
D,	Te45 Ge40 Bits	195	Δ~0	0
D.	Te, Ge, Bize	200	Δ~0	0
E,	Te,, Ge,, Bi,	205	0	×~∆
E.	Tero Geno Biro	185	0	Δ

第1表の結果より切らかなように、本発明の簡 朗にあるTe-Ge-Bi系記録薄膜は風化および

- 16 -

内の紀録機を結晶化し、次に0.8 p m p e に絞り込んだレーザ光線を8 m W の強さで照射した。記録周波数は2 M H z , ディスクの回転速度は5 m / s である。このとき照射部は非品質化され、トラックに沿って信号が記録された。スペクトラムアナライザーによりC / N を測定したところ、50 d B が得られた。このトラック上に前述の長楕円スポットを照射したところ、信号は完全に消去された。実施例3

実施例2における光ディスクを用いて、寿命試験を80℃、80%RHの条件下で行なった。試験方法は、予じめ情報を記録しておき、上記条件で保持後のC/Nの劣化をみた。1ヶ月経過後のC/Nの低下は-0.5 d Bと、無視できる程度であった。

実施例4

実施例3における光ディスクの記録、消去の繰り返し特性を評価した。10万回記録、消去を繰り返した後のC/Nの低下は約1dB程度であった。発明の効果

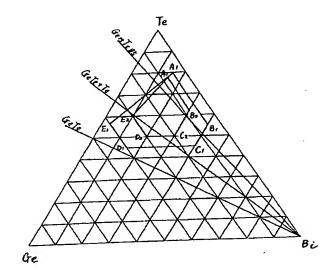
以上本発明によるTe-Ge-Bi系記録薄膜は、 耐熱性および耐湿性に極めて優れ、記録、消去を 繰り返しても膜が破壊されることがなく、実用上、 極めて僅れた光学情報記録部材が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による光学情報記録部材の組成の範囲を示す組成図、第2図は本発明の一実施例における光学情報記録部材の構成を示した断面図である。

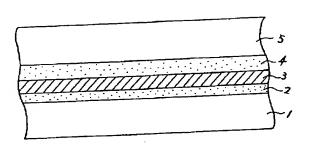
1,5… 基板、2,4… 保護層、3 … 記錄膜 代理人 森 本 義 弘

第 / 図



- 19 -

第 2 図



1,5 -- 基版 2,4 -- 保護層 3 --- 記録膜 【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第2部門第4区分 【発行日】平成5年(1993)9月24日

[公開番号] 特開昭62-209741 【公開日】昭和62年(1987)9月14日 [年通号数]公開特許公報62-2098 [出願番号] 特願昭61-53033 【国際特許分類第5版】

B41M 5/26 [FI]

B41M 5/26 X 8305-2H

手続補正書(自発)

平成 4 年 8 月 4 日

特許庁長官政

- 1. 事件の表示 昭和61年特許簡第53033 号
- 2. 発明の名称 光学情報記録部材
- 3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人 名 称 (582) 松下電器産業株式会社
- 4. 代 理 住所 550大阪府大阪市西区西本町1丁目10番10号 西本町全日空ビル 4階 氏名 (\$808)弁理士 森 本 義
- 5. 拒絶理由通知の日付(発送日) 平成 年 月 日
- 6. 補 正 の 対 象 明細書の特許請求の範囲の欄 明細音の発明の詳細な説明の欄
- 7. 補 正 の 内 容

①明細書の発明の詳細な説明の概

- (1) 第2頁第10行目 「知られている」と「。」の間に『(たと えば特公昭47-26897) 』を加入する。
- (1) 第3頁第6行目 「例がある」と「。」の間に『(特開昭59 -185048)』を加入する。
- (3) 第3頁第14行目 「膜が」とあるを『腹中で』と訂正する。
- (4) 第3頁第15行目 「構成成分が」と「異なる」の間に「部分 的に」を加入する。
- (5) 第4頁第8行目 「相分離が」とあるを『相分離を』と訂正 する。
- (6) 第8頁第6行目~第7行目 「分担」とあるを「分離」と訂正する。
- (1) 第8頁第17行目 「保持される」とあるを「保持されるため と考えられる」と訂正する。

(8) 第8頁第19行目

「遅い」とあるを『遅くなるのであろう』 と訂正する。

(9) 第8頁第20行目

「の添加によって」とあるを『を添加することで』と訂正する。

(10) 第9頁第4行目

「の添加量」とあるを削除する。

(11) 第9頁第5行目

「必要な B i 濃度」とあるを『その必要な 濃度 (添加量)』と訂正する。

(12) 第9頁第14行目

「Biの添加量はTe-Ge-Bi系」と あるを「上述したようにBiの添加量はTe -Ge系」と訂正する。

(11) 第9頁第16行目

「に速い」とあるを「が大きい」と訂正す る。

(14) 第9頁第17行目

「遅い」とあるを『小さい』と訂正する。

2. 特許請求の範囲

- 1. 基板上に、レーザ光線の照射によってアモルファス相ー結晶相間の可逆的な相転移を生 じる記録薄膜層として少なくともTe. Ge およびBiの3元からなる組成物薄膜と、上 記記録薄膜を挟み込むように設けられ、上記 基板の熱劣化ならびに上記記録薄膜層の湿度 劣化を防ぐ上下保護層とを備えた審き換え可 能な光学情報記録部材。
- 2. Te, GeおよびBiの原子数比が、組成 の範囲を示す三角座標図中の、

A₁ (Te₈₀ Ge₅ Bi₁₅),

B1 (Te35 Ge5 Bi40)

C1 (Te45 Ge15 Bi40).

D, (Te45 Ge40 Bi15)

E1 (Te53 Ge40 Bi17)

の各点で囲まれる領域内にある薄膜を備えた ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載 の光学情報記録部材。

3. Te, GeおよびBiの原子数比が、組成

(15) 第13頁第14行目

「蒸着速度は」とあるを「蒸着速度を様々 に変化させ、」と訂正する。

(16) 第13頁第15行目~第16行目

「調整するため、変化させた」とあるを 「調整した」と訂正する。

(17) 第15頁第20行目

「あまり」とあるを『あり』と訂正する。

②明細雪の特許請求の範囲の欄

別紙の通り訂正する。

の範囲を示す三角座標図中の、

A2 (Te78 Ge8 Bi14),

B2 (Te62 Ges Bise)

C₂ (Te₅₀ Ge₂₀ Bi₃₀),

D₂ (Te₅₀ Ge₃₀ Bi₂₀)

E2 (Te60 Ge30 Bita)

の各点で囲まれる領域内にある薄膜を備えた ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載 の光学情報記録部材。

4. 上下保護層として酸化物、硫化物、炭化物の中から選ばれるいずれかを用いたことを特徴する特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。